

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 379 964  
A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 90100957.1

51

Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21H 17/45, D21H 17/74,  
B41M 1/36**

22

Anmeldetag: 17.01.90

30

Priorität: 18.01.89 JP 8993/89

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
01.08.90 Patentblatt 90/31

84

Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

71

Anmelder: **JUJO PAPER CO., LTD.**  
**No. 4-1, Oji 1-chome**  
**Kita-ku Tokyo(JP)**

72

Erfinder: **Kojima, Yutaka, Central Research  
Laboratory**  
**Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome**  
**Kita-ku, Tokyo(JP)**  
Erfinder: **Omori, Takashi, Central Research  
Laboratory**  
**Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome**  
**Kita-ku, Tokyo(JP)**

74

Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**  
**Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und**  
**Partner Sternwartstrasse 4 Postfach 86 06 49**  
**D-8000 München 86(DE)**

54

Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber.

57

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber, bei dem eine tintenaufnehmende Schicht, die ein Gemisch aus einem ultrafeinen Siliciumdioxid und einem kationischen Harz enthält, auf einem Träger aufgetragen ist. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt weist unter Beibehaltung des papierartigen Charakters und des guten Griffs ein gleichmäßiges Bild, eine hohe Aufzeichnungsdichte, eine verringerte Bildverfärbung unter Einwirkung von oxidierenden Gasen und eine ausgezeichnete Bildhaltbarkeit auf.

**EP 0 379 964 A1**

# AUFZEICHNUNGSBLATT FÜR TINTENSTRAHLSCHREIBER

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber.

In jüngerer Zeit nimmt die Nachfrage nach Bunt- bzw. Farbdrukken zu. Für derartige Drucke sind Tintenstrahldrucker, eines der schlag- bzw. aufprallfreien Aufzeichnungssysteme von besonderem Interesse, weil vergleichsweise schnelle Bunt- bzw. Farbaufzeichnungen mit einem einfachen System erhalten werden, das leiser arbeitet als Schlagdrucker, wie Punktdrucker usw., und deren Verwendung daher im Büro bevorzugt wird.

Bei den Aufzeichnungsblättern für Tintenstrahlschreiber wurde bisher die Verwendung von synthetischem amorphem Siliciumdioxid in verschiedenen Formen zur Verbesserung der Aufzeichnungsdichte, der Tintenabsorptionsfähigkeit und -absorptionsgeschwindigkeit, des Tintenverlaufes und -ausflusses vorgeschlagen.

Beispielsweise beschreibt die JP-OL 55-51583 ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber, das mit nicht-kolloidalem Siliciumdioxidpulver beschichtet ist; die JP-OL 56-148583 beschreibt ein Aufzeichnungsblatt, bei dem ein Basispapier mit einem Gemisch aus einer feinteiligen Kieselsäure und einem wasserlöslichen Harz beschichtet ist; und die JP-OL 57-107879 beschreibt ein Aufzeichnungsblatt, das mit einer Masse aus einem synthetischen Siliciumdioxid und einem wäßrigen Bindemittel wenigstens zweifach mit einer Gesamtbeschichtungsmenge von mindestens 10 g/m<sup>2</sup> beschichtet wird.

Als synthetische amorphe Siliciumdioxide gibt es Siliciumdioxide, die nach dem Naßfällungsverfahren, dem Gelverfahren, dem Trockenverfahren usw. erhalten werden, wobei das Trockenverfahren in einer Hydrolyse des Siliciumtetrachlorids in einer Knallgasflamme besteht. Als Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter werden Siliciumdioxide, die nach dem Naßfällungsverfahren und dem Gelverfahren erhalten werden, heutzutage vorwiegend verwendet; sie sind in den obigen JP-Publikationen beschrieben.

Weiter ist die Verwendung des nach dem Trockenverfahren erhaltenen Siliciumdioxids in der JP-OL 60-204390 vorgeschlagen, wonach die tintenaufnehmende Schicht das ultrafeine Siliciumdioxid enthält.

Diese JP-OL beschreibt im wesentlichen folgende Verfahren: ein Verfahren bei dem eine tintenaufnehmende Schicht, die durch die Beschichtung eines Trägers mit synthetischem amorphem Siliciumdioxid in einer Beschichtungsmenge von wenigstens 10 g/m<sup>2</sup> erhalten wurde, mit ultrafeinem Siliciumdioxid beschichtet wird und ein Verfahren, bei dem ein Träger mit einem Gemisch aus einem ultrafeinen Siliciumdioxid und einem nach dem Ausfällungsverfahren erhaltenen Siliciumdioxid in einem gewissen Mischungsverhältnis und in einer Beschichtungsmenge von 15 g/m<sup>2</sup> beschichtet wird. Dabei handelt es sich also um eine Beschichtung von mehr als 10 g/m<sup>2</sup>. Daher ist die in der JP-OL 60-204390 beschriebene Technologie im wesentlichen gleich derjenigen, die in den JP-OLen 55-51583, 56-148583, 57-107879 usw. beschrieben ist.

Das heißt, das Ziel der bekannten Verfahren besteht in der Herstellung eines Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes mit guter Aufzeichnungsdichte und überlegener Tintenabsorptionsfähigkeit, das durch das Auftragen einer Beschichtungsmasse von 10 bis 20 g/m<sup>2</sup> auf einen Träger erreicht wird.

Um ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt wasserfest zu machen, beschreibt die JP-OL 56-84992 ein Verfahren, bei dem die Oberfläche einer Aufzeichnungsschicht mit einem polykationischen Polyelektrolyt beschichtet wird. Die JP-OL 59-20696 beschreibt ein Verfahren unter Verwendung einer tintenaufnehmenden Schicht, die Polydimethyldiallylammoniumchlorid enthält.

Zur Herstellung eines Aufzeichnungsblattes mit guter Lichtbeständigkeit und überlegener Beständigkeit des Bildes ist es bekannt, ein Aufzeichnungsblatt mit einer tintenaufnehmenden Schicht, die ein Metalloxid, einen UV-Absorber, Oxidationsinhibitor und dgl. enthält, zu verwenden.

Die JP-OL 58-177390 beschreibt, daß man ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt, das für Tintenstrahlschreiber mit Elektrofeldkontrolle geeignet ist, durch Beschichtung einer tintenaufnehmenden Schicht aus einem Gemisch aus synthetischem Siliciumdioxid und wäßrigem Bindemittel mit einem elektrischen Leiter vom Typ eines quartären Ammoniumsalzes unter normalem Druck erhalten kann. Dieses Aufzeichnungsblatt wird auf Grund der Anwesenheit eines Mittels zur Verhinderung einer elektrostatischen Aufladung durch Änderungen der Umweltfeuchtigkeit nicht beeinflusst.

Wie oben erwähnt wurde, dienen die bisherigen Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter zur Verbesserung der Eigenschaften, wie der Aufzeichnungsdichte, Tintenabsorptionsfähigkeit und -trocknung, des Tintenverlaufes, des Tintenausflusses, der Wasserbeständigkeit, der Lichtbeständigkeit und der Herstellbarkeit eines ausgezeichneten Blattes und Bildes.

In letzter Zeit ist die Farbänderung oder Verfärbung des Bildes durch Luftbestandteile, insbesondere Gase, sowohl in geschlossenen Räumen als auch im Freien ein großes Problem geworden.

Gase, die eine Farbänderung oder Verfärbung hervorrufen, sind beispielsweise NO<sub>x</sub>, Schwefeldioxid usw. in Abgasen und Fabrikemissionen, Ozon aus Kopiermaschinen, Zigarettendrauch und dgl.

Ozon aus Kopiermaschinen entsteht mehr und mehr, weil durch die Miniaturisierung und Vereinfachung der Kopiermaschinen zu Büroautomaten, viele kleinere oder mittlere Kopiermaschinen im Büro immer häufiger verwendet werden. Die Farbänderung oder Verfärbung des Aufzeichnungsbildes durch oxidierende Gase in geschlossenen Räumen und im Freien ist daher ein sehr großes Problem. Es ist bekannt, daß  
 5 einige der oxidierenden Gase zur Anregung der sauren Moleküle in einer wäßrigen Tinte bei konventionellen Tintenstrahl-Aufzeichnungsbildern führen.

Um eine überlegene Aufzeichnungsdichte und eine genügende Tintenabsorptionsfähigkeit bei einem Mehrfarben-Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt mit hoher Bildqualität und -dichte zu erhalten, ist es erforderlich, daß eine geeignete tintenaufnehmende Schicht aus tintenakzeptierendem Material entsprechend der  
 10 maximalen Tintenstrahlmenge, bezogen auf die Flächeneinheit des Druckers, aufgebracht wird. Dabei benötigt man bei der bisherigen Beschichtung aus synthetischem amorphem Siliciumdioxid, erhalten nach dem Naßverfahren oder Trockenverfahren, üblicherweise eine Beschichtungsmenge von wenigstens 10 g/m<sup>2</sup> auf einem Träger.

Bei einer Beschichtung eines faserartigen Trägers mit einem Füllstoff, einschließlich Siliciumdioxid, in  
 15 einer Beschichtungsmenge von ca. 10 g/m<sup>2</sup> werden die Fasern völlig mit diesem Füllstoff bedeckt, so daß der papierartige Charakter und der papierartige Griff verloren gehen. Weiter benötigen diese feinen Siliciumdioxide im Vergleich mit anderen Füllstoffen eine größere Menge an Bindemittel bei der Beschichtung wegen der kleineren Volumendichte. Weil dabei die Lücken in der Beschichtung mit diesem Bindemittel ausgefüllt werden, muß die Beschichtungsmenge weiter erhöht werden, um eine gute Tintenab-  
 20 sorptionsfähigkeit zu erhalten. Dadurch gehen der papierartige Charakter und der Griff verloren. Bei Verwendung einer geringeren Menge an Bindemittel hat das Aufzeichnungsblatt, das eine gute Tintenabsorptionsfähigkeit aufweist, die Nachteile, daß es eine schwache Oberflächenfestigkeit hat und dadurch leicht Papierstaub entsteht, der die Düsen usw. des Druckers verstopft, wodurch dieses Blatt als ein übliches Aufzeichnungsblatt nicht verwendet werden kann.

Das synthetische Siliciumdioxid, das als Katalysator bei der Oxidationsreaktion verwendet wird, weist eine starke Katalysefunktion auf. Mit zunehmender Beschichtungsmenge zur Verbesserung der Aufzeich-  
 25 nungsdichte und der Tintenabsorptionsfähigkeit nimmt daher auch die Katalysewirkung zu. Bei den bisherigen Aufzeichnungsblättern, bei denen das synthetische Siliciumdioxid in großer Beschichtungsmenge aufgetragen wird, kommt es dadurch zu einer erheblich stärkeren Verfärbung des Aufzeichnungsbildes durch  
 30 die entstehenden oxidierenden Gase. Dabei sind der papierartige Charakter und der Griff verschlechtert.

Weiter sind die Metalloide, UV-Absorber, Oxydationsinhibitoren, polykationischen Polyelektrolyte usw., die für eine gute Lichtbeständigkeit und überlegenen Lichtbeständigkeit der Bilder verwendet werden, nicht in der Lage, die Verfärbung durch oxidierende Gase zu verhindern. Einige dieser Materialien rufen die Verfärbung sogar hervor.

35 Wie oben erwähnt wurde, ist es bisher nicht möglich, bei einem Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber die Verfärbung durch oxidierende Gase usw. unter Beibehaltung einer guten Aufzeichnungsdichte, überlegenen Tintenabsorptionsfähigkeit und eines papierartigen Charakters zu verhindern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber zur Verfü-  
 40 gung zu stellen, das unter Beibehaltung des Papiercharakters und des guten Griffs des unbeschichteten Blattes ein gleichmäßiges Bild, eine hohe Aufzeichnungsdichte und eine gute Mehrfach-Aufzeichnung liefert, eine geringere Bildverfärbung durch oxidierende Gase sowie eine ausgezeichnete Haltbarkeit des Bildes und eine hohe Lichtbeständigkeit aufweist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Träger mit einer tintenaufnehmenden Schicht, die ein Gemisch aus ultrafeinem, insbesondere wasserfreiem, Siliciumdioxid und einem kationischen Harz enthält,  
 45 beschichtet oder imprägniert ist.

Die erfindungsgemäßen Siliciumdioxide (Aerosil) sind amorphe Siliciumdioxide mit einem hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalt ohne innere Oberfläche und bestehen aus Aggregaten kugelliger Teilchen mit einer mittleren primären Teilchengröße von 7 bis 40 µm. Die Herstellung des Siliciumdioxids erfolgt durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme.

50 Im allgemeinen ergeben Siliciumdioxide wegen der Anwesenheit von Silanolgruppen leicht Wasserstoffbrückenbindungen und weisen ein Thixotropiephänomen in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, auf. Das nach dem Naßprozeß erhaltene Siliciumdioxid besitzt viele Silanolgruppen auf der inneren Oberfläche. Dagegen besitzt das erfindungsgemäße ultrafeine Siliciumdioxid wegen des Fehlens der Innenoberfläche viele Silanolgruppen auf der (äußeren) Teilchenoberfläche. Daher bildet das erfindungsgemäße Siliciumdio-  
 55 xid Wasserstoffbrückenbindungen, bei denen Silanolgruppen als Mittelpunkt wirken, und es weist ab einer gewissen Schlammkonzentration eine erhebliche Viskositätszunahme gegenüber dem nach dem Naßverfahren erhaltenen Siliciumdioxid auf, so daß es in Kombination mit einem wasserlöslichen Harz, einem Bindemittel für das bisherige nach dem Naßverfahren erhaltene Siliciumdioxid, nicht auftragbar ist. Es

wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Siliciumdioxid in Kombination mit dem erfindungsgemäßen kationischen Harz auftragbar ist, was das Kennzeichen dieser Erfindung ist.

Die Wahl des Verfahrens zur Mischung des ultrafeinen Siliciumdioxids und des kationischen Harzes unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, kann z.B. folgende verwenden:

(1) Das ultrafeine Siliciumdioxid wird in Wasser oder einer wäßrigen Lösung des Bindemittels dispergiert, und dann wird das kationische Harz zu der Siliciumdioxid enthaltenden Dispersion gegeben;

(2) Das ultrafeine Siliciumdioxid wird in der kationischen Harzlösung, wenn sie flüssig ist, gelöst (dispergiert) dann wird die erhaltene Lösung (Dispersion) in Wasser oder einer wäßrigen Lösung des Bindemittels dispergiert; oder

(3) Das ultrafeine Siliciumdioxid und das kationische Harz werden gleichzeitig in Wasser oder in einer wäßrigen Lösung des Bindemittels dispergiert.

Die Dispergierung des Gemisches aus dem ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxid und dem kationischen Harz führt zu ziemlich gleichmäßigen Aggregaten, was die Viskosität des Schlammes gegenüber derjenigen der Beschichtungsmasse ohne kationisches Polymer erniedrigt. Daher ist das erfindungsgemäße, dispergierte Gemisch auftragbar, und die erhaltene Beschichtung hat eine voluminöse Struktur.

Die spezifische BET- Oberfläche kann in einem weiten Bereich liegen. Erfindungsgemäß sind viele ultrafeine Siliciumdioxide unabhängig von der spezifischen BET-Oberfläche verwendbar. Eine kleine BET-Oberfläche erniedrigt die Aufzeichnungsdichte, und eine große BET-Oberfläche führt zu größeren Aggregaten des Siliciumdioxides und zu ungleichmäßigen Lücken, in die die Tinte sinkt, was die Aufzeichnungsdichte erniedrigt. Daher muß man das erfindungsgemäße Siliciumdioxid mit einer geeigneten spezifischen Oberfläche unter Berücksichtigung der Qualität der Aufzeichnungsblatts, der Eigenschaften der Beschichtungsmasse usw. auswählen. Vorzugsweise hat das Siliciumdioxid eine BET-Oberfläche von 50 - 380 m<sup>2</sup>/g.

Beispiele des erfindungsgemäßen kationischen Harzes sind Polyäthylenimine, Polydimethyldiallylammoniumchloride, Polyalkylen-Polyamindicyandiamidammoniumchloride, Polyalkylen-Polyamindicyandiamidammonium-Kondensate, Polyvinylpyridiniumhalogenide, Polymere von (Meth)acrylamidalkyl-quartären-Ammoniumsalzen, Polymere von (Meth)acryloyloxyalkyl-quartären-Ammoniumsalzen,  $\omega$ -Chlor-poly (oxyäthylen-polymethylen-quartäre Ammoniumsalze), Polyvinylbenzyl-trimethylammoniumsalze und dgl.

Das Mischungsverhältnis des erfindungsgemäßen kationischen Harzes zu dem erfindungsgemäßen ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxid wird je nach der Art, dem Molekulargewicht und der kationischen Ladung (Ladungsstärke) des kationischen Harzes, der spezifischen Oberfläche und der Teilchengröße des ultrafeinen (wasserfreien) Siliciumdioxides, und der Art und der Menge des Bindemittels einfach bestimmt. Es ist vorteilhaft 0,2 - 20 Gewichtsteile des kationischen Harzes, bezogen auf 100 Gewichtsteile des ultrafeinen (wasserfreien) Siliciumdioxides, und ein Mischungsverhältnis (Gewicht) von kationischem Harz zu wasserlöslichem Bindemittel von 1 : 0 - 2 zu verwenden.

Diese Mengen sind jedoch nicht beschränkt. Die Zugabe einer zu großen Menge an kationischem Harz führt zur Erniedrigung der Dichtede (Punktdichte) und der Tintenabsorptionsfähigkeit und zur Verschlechterung der Verfarbungsbeständigkeit des Bildes gegenüber oxidierenden Gasen.

Die tintenaufnehmende Schicht wird vorzugsweise in einer Menge von höchstens 10 g/m<sup>2</sup>, insbesondere weniger als 10 g/m<sup>2</sup>, aufgetragen.

Die erfindungsgemäße Beschichtung (die tintenaufnehmende Schicht) kann ggf. verschiedene wasserlösliche Harze als Bindemittel enthalten. Beispiele für solche wasserlöslichen Harze sind:

Stärke, kationische Stärke, Polyvinylalkohol, Cellulosederivate wie Hydroxyäthylcellulose und Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylpyridin, Polyäthylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Casein, Gelatine, Natriumalginat, Polystyrolsulfonat, Natriumpolyacrylat, hydrolysiertes Stärke-Acrylnitrilpropylcopolymer, sulfoniertes Chitin, carboxyliertes Chitin, Chitosan, und deren Derivate und dgl. Von diesen sind die Bindemittel, die eine geringe Reaktionsfähigkeit mit dem erfindungsgemäßen kationischen Harz haben, bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Beschichtung (die tintenaufnehmende Schicht) enthält vorwiegend das erfindungsgemäße ultrafeine (wasserfreie) Siliciumdioxid, ggf. andere Füllstoffe für die Verbesserung der Papiergleiteigenschaft, der Bedruckbarkeit usw.

Beispiele für diese Füllstoffe sind: Calciumcarbonat, Tonerde, Kaolin, japanische Säureerde, Talk, synthetische Siliciumdioxide (erhalten nach dem Naßfällungsverfahren und dem Gelverfahren), Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Calciumsilikat, synthetische Silikate, Titandioxid, Diatomeenerde, Aluminiumsulfat, Satinweiß, Glaspulver, organische Harzpigmente und dgl.

Die erfindungsgemäße Beschichtung enthält ggf. auch weitere Chemikalien, beispielsweise oberflächenaktive Mittel für die Verbesserung der Qualität des Drucks, z.B. für die Verbesserung von Verlauf und Punktdurchmesser.

Der Träger für die erfindungsgemäße Beschichtung muß ein tintenabsorptionsfähiges Material sein,

beispielsweise ein Hohlräume (Poren, Kapillaren) enthaltendes Papier, das aus Papierstoffen, aus Altpapier, Chitin, synthetischen Fasern, Glasfasern usw. oder einer Mischung davon, hergestellt wird, oder ein Hohlräume enthaltendes Blatt wie ein Hohlräume enthaltendes Faservlies.

Als Papier (Blatt aus Papierstoff) kann man Papiere verwenden, die ohne Leimung oder mit saurer oder neutraler Leimung hergestellt wurden.

Der erfindungsgemäß verwendete Träger kann ggf. Additive im Träger oder in Form von einer Beschichtung auf dem Träger enthalten. Dabei kann die Menge der Additive so gewählt werden, daß die Tintenabsorptionsfähigkeit, der papierartige Charakter und der Griff nicht verschlechtert werden. Beispiele für Additive in dem Träger sind verschiedene Füllstoffe und andere Additive, und Beispiele für Additive in Form einer Beschichtung sind Harze und Pigmente, wobei es wünschenswert ist, die Beschichtungsmenge des Pigments von höchstens 10 g/m<sup>2</sup> unter Berücksichtigung des papierartigen Charakters und des guten Griffs zu verwenden. Bei der Beschichtung kann man beispielsweise eine Leimpresse, Walzen-Streichvorrichtung, Raketstreichvorrichtung, Bar-Streichvorrichtung, Düsenmaschine etc. verwenden.

Durch das Auftragen oder Imprägnieren mit der Beschichtungsmasse aus einem Gemisch aus dem ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxid und dem kationischen Harz auf die Oberfläche eines Trägers wird die Aufgabe gelöst, ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt zu schaffen, das unter Beibehaltung des papierartigen Charakters (und Aussehens) und des guten Griffs ein gleichmäßiges Bild, eine hohe Aufzeichnungsdichte, eine gute Mehrfarben-Aufzeichnung, eine geringe Verfärbung des Bildes bei Einwirkung oxidierender Gase, eine überlegene Haltbarkeit und eine bessere Lichtbeständigkeit aufweist. Die Ursache dafür ist unklar. Man vermutet folgendes: Die Beschichtungsmasse, die ein Gemisch aus dem ultrafeinen (wasserfreien) Siliciumdioxid und dem kationischen Harz enthält, ergibt eine dicke Beschichtungsschicht mit einer großen Anzahl ziemlich gleichmäßiger, geeigneter Lücken (Hohlräume) auf Grund der leichten Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch das ultrafeine (wasserfreie) Siliciumdioxid und aufgrund des Aggregationseffektes des kationischen Harzes. Daher ist die Beschichtungsmenge an ultrafeinem (wasserfreiem) Siliciumdioxid mit starker Katalysatorfunktion erheblich geringer als die bisherige Beschichtungsmenge. Die geringe Beschichtungsmenge führt zu einer großen Anzahl ziemlich gleichmäßiger Lücken mit geeigneter Größe, wobei der papierartige Charakter und der gute Griff beibehalten werden. Wegen dieser Lücken weist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt eine genügende Aufzeichnungsdichte, eine hohe Tintenabsorptionsfähigkeit, ein gleichmäßiges Bild und eine gute Mehrfarben-Aufzeichnung trotz der geringen Beschichtungsmenge auf. Die Ursache für die verbesserte Bildverfärbung wird darauf zurückgeführt, daß das erfindungsgemäße ultrafeine Siliciumdioxid keine stark katalysatoraktiven Lücken (Poren) besitzt und eine nur geringe Menge an siliciumdioxidaktivierenden Verunreinigungen, wie Schwermetalle und ihre Salze, enthält.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele, die Ausführungsbeispiele und Vergleichsversuche darstellen, näher erläutert. Als Abkürzung für "Gewichtsteile" wird "Teile" verwendet.

#### Beispiel 1

100 Teile eines gebleichten Laubholzulfatzellstoffs mit 350 c.s. Freeness als Papierstoff, 10 Teile Kaolin (Kaolinit-Gruppe, kugelige Aggregate, mittlere primäre Teilchengröße: 0,1 µm, spezifisches Gewicht: 2,2) als Füllstoff, 0,15 Teile verstärktes Kolophonium-Leimungsmittel (Coropal CS, hergestellt von Seiko Chemical Co.) und 1 Teil Aluminiumsulfat wurden vermischt, und auf der Papiermaschine behandelt, wobei man einen Träger mit einem Flächengewicht von 62 g/m<sup>2</sup> erhielt.

Andererseits wurden 100 Teile ultrafeines wasserfreies Siliciumdioxid (Mittlere primäre Teilchengröße: 12 µm, BET-spezifische Oberfläche: 200 m<sup>2</sup>/g) in etwa 1264 ml Wasser dispergiert. 35,7 Teile einer 28%igen wäßrigen Lösung eines kationischen Harzes A (Polydimethyldiallylammoniumsalze; durchschnittliches Molekulargewicht: etwa 120 000) als Zusatzmittel und 100 Teile einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol A (Verseifungsgrad: etwa 99 %; durchschnittlicher Polymerisationsgrad: 1700) wurden zu der Dispersion gegeben, um eine Beschichtungsmasse in Form einer 8%igen wäßrigen Lösung (Feststoffgehalt) herzustellen. Die erhaltene Beschichtungsmasse wurde durch Leimpresen in einer Beschichtungsmenge von etwa 2 g/m<sup>2</sup> (Feststoffgehalt) auf den erhaltenen Träger aufgetragen, wobei man ein Aufzeichnungsblatt erhielt.

#### Vergleichsbeispiel 1

100 Teile eines feinen, nach dem Naßfällungsprozeß hergestellten Siliciumdioxids (50 % mittlere Teilchengröße: 2,7 µm; BET-spezifische Oberfläche: 270 m<sup>2</sup>/g) und 20 Teile einer wäßrigen Lösung von

Polyvinylalkohol A wurden vermischt, um eine Beschichtungsmasse in Form einer 16%igen wäßrigen Lösung herzustellen. Die erhaltene Beschichtungsmasse wurde durch eine Luftbürste in einer Beschichtungsmenge von etwa 14 g/m<sup>2</sup> auf den Träger des Beispiels 1 aufgetragen, wobei man ein Aufzeichnungsblatt erhielt.

5

#### Vergleichsbeispiel 2

Man erhielt auf die gleiche Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 ein Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 2, wobei man aber 62,5 Teile eines feinen, nach dem Naßgelprozeß hergestellten Siliciumdioxides G (50 % mittlere Teilchengröße: 10 µm; BET-spezifische Oberfläche: 300 m<sup>2</sup>/g) und 37,5 Teile eines ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxides anstatt des feinen, nach dem Naßfällungsprozeß hergestellten Siliciumdioxides F des Vergleichsbeispiels 1 verwendete.

15

#### Vergleichsbeispiele 3 und 4

Man erhielt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 Aufzeichnungsblätter der Vergleichsbeispiele 3 und 4, wobei man jedoch jeweils ein feines, nach dem Naßfällungsprozeß hergestelltes Siliciumdioxid G oder ein feines, nach dem Naßgelprozeß hergestelltes Siliciumdioxid H (50 % mittlere Teilchengröße: 12 µm, BET-spezifische Oberfläche: 320 m<sup>2</sup>/g) anstatt des ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxides als Füllstoff der Beschichtungsmasse des Beispiels 1 verwendete.

#### Vergleichsbeispiel 5

2,5 g/m<sup>2</sup> der Beschichtungsmasse des Beispiels 1 wurden auf das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 1 aufgetragen. Man erhielt ein Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 5.

Aus der Tabelle 1, in der die Prüfungsergebnisse des Beispiels 1 und der Vergleichsbeispiele 1 - 5 zusammengefaßt werden, ist folgendes ersichtlich: Das Aufzeichnungsblatt des Beispiels 1 weist trotz der geringen Beschichtungsmenge eine gute Dottdichte, eine geringe Bildverfärbung, ausgedrückt als Ozonbeständigkeit, eine hohe Oberflächenfestigkeit, unter Wahrung des papierartigen Charakters und des guten Griffs auf, wodurch dieses Blatt als Tintenstrahlschreiber-Aufzeichnungsblatt bevorzugt ist. Das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 1, das ein bisher übliches Aufzeichnungsblatt ist, weist dagegen eine starke Verfärbung und wegen der hohen Beschichtungsmenge einen schlechten papierartigen Charakter und einen unterlegenen Griff auf. Das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 2 weist wie dasjenige des Vergleichsbeispiels 1 eine starke Verfärbung und einen schlechten papierartigen Eindruck und einen unterlegenen Griff auf, weil es etwa 30 % des ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxides, bezogen auf den Füllstoff, aber keine kationischen Harze enthält.

Die Aufzeichnungsblätter der Vergleichsbeispiele 3 und 4 weisen auf Grund der Verwendung eines nach dem Naßprozeß hergestellten Siliciumdioxides eine starke Verfärbung und eine schlechte Oberflächenfestigkeit trotz der geringen Beschichtungsmenge und trotz der Verwendung in Kombination mit einem kationischen Harz auf. Das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 5, bei dem die erfindungsgemäße Beschichtung auf das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 1 aufgetragen wurde, weist einen schlechten papierartigen Charakter, einen unterlegenen Griff und eine niedrige Oberflächenfestigkeit und eine starke Verfärbung auf, wodurch dieses Blatt in der Praxis nicht verwendet werden kann.

#### Beispiele 2, 3 und 4 und Vergleichsbeispiel 6

50

Ein ultrafeines Siliciumdioxid, ein wasserlösliches Bindemittel und ein kationisches Harz wurden in dem in Tabelle 2 gezeigten Mischverhältnis vermischt, um eine Beschichtungsmasse herzustellen. Die Beschichtungsmasse wurde auf den in Beispiel 1 verwendeten Träger in einer Beschichtungsmenge von etwa 2 g/m<sup>2</sup> durch einen Meyerstab aufgetragen. Man erhielt Aufzeichnungsblätter der Beispiele 2, 3 und 4 und des Vergleichsbeispiels 6.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsblätter trotz der geringen Beschichtungsmenge eine gute Punktdichte, eine geringe Verfärbung und eine überlegene Oberflächenfestigkeit unter Wahrung des papierartigen Charakters des üblichen Papiers auf.

Das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 6, das kein kationisches Harz enthält, ergibt dagegen eine sehr schwache Oberflächenfestigkeit, wodurch das ultrafeine wasserfreie Siliciumdioxid auf der Oberfläche des Trägers nicht fixiert wurde, und daher ist das Füllstoffpulver getrennt. Dieses Blatt ist für die Herstellung und Anwendung ungeeignet.

5

#### Beispiele 5, 6, 7 und 8

Man erhielt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 Aufzeichnungsblätter der Beispiele 5, 6, 7 und 8, wobei man jedoch jeweils ein ultrafeines wasserfreies Siliciumdioxid B (Mittlere Teilchengröße: 18  $\mu\text{m}$ ; BET-spezifische Oberfläche: 130  $\text{m}^2/\text{g}$ ), ein ultrafeines wasserfreies Siliciumdioxid C (Mittlere Teilchengröße: 16  $\mu\text{m}$ ; BET-spezifische Oberfläche: 130  $\text{m}^2/\text{g}$ ); ein ultrafeines wasserfreies Siliciumdioxid D (Mittlere Teilchengröße: 7  $\mu\text{m}$ ; BET-spezifische Oberfläche: 380  $\text{m}^2/\text{g}$ ) und ein ultrafeines wasserfreies Siliciumdioxid E (ein ultrafeines wasserfreies Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 30  $\mu\text{m}$ , und einer BET-spezifischen Oberfläche von 80  $\text{m}^2/\text{g}$  + etwa 1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) anstatt des ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxides des Beispiels 3 verwendet.

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, können verschiedene ultrafeine wasserfreie Siliciumdioxide unabhängig von der Größe der spezifischen Oberfläche erfindungsgemäß verwendet werden.

20

#### Beispiele 9, 10 und 11

Man erhielt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 Aufzeichnungsblätter der Beispiele 9, 10 und 11, wobei man jedoch jeweils eine Beschichtungsmenge von 1  $\text{g}/\text{m}^2$ , 3  $\text{g}/\text{m}^2$  und 7  $\text{g}/\text{m}^2$  (Feststoffgehalt) anstatt der Beschichtungsmenge von 2  $\text{g}/\text{m}^2$  verwendete. Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, kann man im Beschichtungsbereich von weniger als 10  $\text{g}/\text{m}^2$ , d.h. in einem Bereich, der zu Aufzeichnungsblättern mit Papiercharakter führt, ein erfindungsgemäßes Aufzeichnungsblatt durch die Kontrolle des Mischungsverhältnisses von Bindemittel zu kationischem Harz oder des Mischungsverhältnisses von ultrafeinem wasserfreiem Siliciumdioxid zu kationischem Harz erhalten.

30

#### Vergleichsbeispiele 12, 13 und 14

(1) 100 Teile LBKP mit 100 ml Freeness wurden als Papierstoff für den Träger verwendet. 15 Teile Füllstoff (gefälltes Calciumcarbonat der Calcit-Gruppe, Spindelform, 50 % mittlere Teilchengröße: 4,1  $\mu\text{m}$ , BET-spezifische Oberfläche: 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 1 Teil kationische Stärke und 0,2 Teile Leimungsmittel (Alkylketendimer, Konzentration: 15,5 %, Viskosität: 80 c.p.) wurden dazugegeben. Ein Blatt wurde mittels einer Papiermaschine hergestellt. Ein Träger (1) mit einem Flächengewicht von 64  $\text{g}/\text{m}^2$  wurde durch Beschichtung des erhaltenen Blattes mit einer 8%igen wäßrigen Lösung von oxidierte Stärke in einer Beschichtungsmenge von 1,5  $\text{g}/\text{m}^2$  mittels einer Leimpressemaschine hergestellt.

(2) 100 Teile LBKP mit 100 ml Freeness wurden als Papierstoff für einen Träger verwendet. 10 Teile Kaolin (Füllstoff, Kaolinit-Gruppe, kugelige Aggregate, mittlere primäre Teilchengröße: 0,1  $\mu\text{m}$ , spezifisches Gewicht: 2,2), 0,15 Teil verstärktes Leimungsmittels (Coropal CS, hergestellt von Seiko Kogaku Kogyo Co.) und 1 Teil Aluminiumsulfat wurden dazugegeben. Ein Blatt wurde mittels einer Papiermaschine hergestellt. Ein Träger (2) mit 64  $\text{g}/\text{m}^2$  Flächengewicht wurde durch Beschichtung des erhaltenen Blattes mit einer 8%igen wäßrigen Lösung von oxidierte Stärke in einer Beschichtungsmenge von 1,5  $\text{g}/\text{m}^2$  mittels einer Leimpressemaschine hergestellt.

(3) 100 Teile LBKP mit 100 ml Freeness wurden als Papierstoff für einen Träger verwendet. 10 Teile gefälltes Calciumcarbonat der Calcit-Gruppe (Füllstoff, amorpher Typ, 50 % mittlere Teilchengröße: 4,6  $\mu\text{m}$ , BET-spezifische Oberfläche: 3,4  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 0,02 Teile Retentionshilfsmittel (kationisches Polyacrylamid, Viskosität: 590 c.p. bei 0,5 % Konzentration) wurden dazugegeben. Ein Träger (3) wurde mittels einer Papiermaschine hergestellt. Die Aufzeichnungsblätter von den Beispielen 12, 13 und 14 wurden durch Beschichtung der obigen Träger (1), (2) und (3) in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 erhalten.

Aus der Tabelle 5, die die Prüfungsergebnisse der Aufzeichnungsblätter zeigt, ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsblätter in saurem Medium und in neutralem Medium hergestellt werden können.

Die in den Tabellen 1 - 5 angegebenen Eigenschaften wurden wie folgt bestimmt.

## (1) Punktaufzeichnungsichte

Punkte (Dote) werden auf ein Aufzeichnungsblatt mit vier Farben (Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb) in einem konstanten Abstand unter Verwendung eines Multifarbendruckers (10-735, hergestellt von Sharp Co.) gedruckt. Der Reflexionsgrad jedes Dots wird mit Hilfe eines Mikrodensitometers (PDM 5B.BR, hergestellt von KONISHIROKU PHOTO IND. CO., LTD.) bestimmt. Dabei sind die Prüfungsbedingungen wie folgt: integrierte Vergrößerung: 20fach, Schlitzbreite: 25 µm, Schlitzhöhe: 25 µm, Stufenverschiebungsgeschwindigkeit: 25 µm/s. Die jeweiligen Aufzeichnungsichten der vier Farben wurden addiert und sind in Tabellen angegeben. Die Aufzeichnungsblätter mit einer Gesamt-Farbdichte von 5 oder darüber wurden als "Gut" bewertet.

## (2) Haltbarkeit (Ozonbeständigkeit)

Ein Aufzeichnungsblatt wird mit einer schwarzen Tinte für Tintenstrahldrucker PJ-1080 A (hergestellt von Canon Co.) unter Verwendung eines Bristowgeräts (Kontaktzeit: 0,01 s, Tintenmenge: etwa 20 ml/m<sup>2</sup>) bedruckt. Das bedruckte Blatt wird in einen Exsikator mit 20 ml Volumen eingelegt. Man läßt eine Ozonmenge von 0,0003 g/min aus dem Ozonisator IOP-O (hergestellt von Simon Co.) zusammen mit einer gewissen Menge Luft durch Exsikator strömen. Nach einer minütigen Ozonbehandlung wird die Farbdifferenz des gedruckten Teils im Vergleich zum unbedruckten Teil vor und nach der Ozonbehandlung gemessen. Die prozentuale Verfärbung wird anhand nachfolgender Formel berechnet, wobei die Ozonbeständigkeit bewertet wird. Die Aufzeichnungsblätter mit einer Ozonbeständigkeit von 10 und darunter werden als "Gut" bewertet.

Die Farbdifferenz zwischen unbedrucktem Teil und bedrucktem Teil vor Ozonbehandlung:  $D_0$

Farbdifferenz zwischen unbedrucktem Teil und bedrucktem Teil nach Ozonbehandlung:  $D_1$

Ozonbeständigkeit (prozentuale Verfärbung):  $D_s$

$$D_s = D_1/D_0 \times 100 (\%)$$

## (3) Lichtbeständigkeit

Ein Aufzeichnungsblatt wird mit Magentatinte unter Verwendung eines Bristowgeräts (Kontaktzeit: 0,01 s, Tintenmenge: etwa 20 ml/m<sup>2</sup>) bedruckt. Das bedruckte Aufzeichnungsblatt wird 40 Stunden mit Hilfe eines Verfärbungstestgeräts (Modell BH, Verwendung von Kohlenbogenlampe, hergestellt von Toyo Seiki Co.) behandelt. Die Farbdifferenz der bedruckten Teile im Vergleich zum unbedruckten Teil vor und nach der Behandlung wird gemessen. Die prozentuale Verfärbung wird nach der folgenden Formel berechnet, wobei die Lichtbeständigkeit bewertet wird. Die Aufzeichnungsblätter mit einer Lichtbeständigkeit von 10 oder darunter werden als "Gut" bewertet. Farbdifferenz zwischen unbedrucktem Teil und bedrucktem Teil vor der Behandlung:  $F_0$  Farbdifferenz zwischen unbedrucktem Teil und bedrucktem Teil nach der Behandlung:  $F_1$

Lichtbeständigkeit (prozentuale Verfärbung):  $F_2$

$$F_s = F_1/F_0 \times 100 (\%)$$

## (4) Oberflächenfestigkeit

Ein Zelluloseklebeband von etwa 15 cm Länge wird gleichmäßig mit einem bestimmten Druck auf ein Aufzeichnungsblatt geklebt. Nach 15 Minuten wird es mit einer bestimmten Geschwindigkeit abgezogen. Der Zustand des Teils des Aufzeichnungsblattes von dem das Klebeband abgezogen wurde, wird visuell wie folgt bewertet.

A: An dem Klebeband haftet fast keine Beschichtung

B: An dem Klebeband haftet einiges an Beschichtung

C: An dem Klebeband haftet viel Beschichtung

A und B werden als "GUT" bewertet.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4	Vergleichsbeispiel 5
Beschichtungsmasse: Ultrafeines Siliciumdioxid A	100		37,5			100
Feines Siliciumdioxid F		100		100		
von Naßfällungsprozeß			62,5			
Feines Siliciumdioxid G					100	
von Naßgelprozeß						
Feines Siliciumdioxid H						
von Naßgelprozeß	10	20	20,0	10	10	10
Polyvinylalkohol A	10			10	10	5
Kationischen Harz						
Beschichtungsmenge (g/m <sup>2</sup> )	2,2	14,0	14,4	2,1	2,1	2,5
Träger						
	Unbeschichtetes Papier	Unbeschichtetes Papier	Unbeschichtetes Papier	Unbeschichtetes Papier	Unbeschichtetes Papier	Vergleichsbeispiel 1*
Aufzeichnungsdichte:						
Punktaufzeichnungsdichte	5,42	5,55	5,31	5,10	4,91	6,12
Ozonbeständigkeit	8,8	24,7	19,0	17,5	16,5	40,5
Papiereigenschaft: Oberflächenfestigkeit	A	B	B	C	C	C

\* Beschichtetes Papier

Tabelle 2

	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 1	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 6
Beschichtungsmasse:					
Ultrafeines Siliciumdioxid A	100	100	100	100	100
Polyvinylalkohol A	10	10	10	10	10
Kationisches Harz A	3	5	10	30	0
Beschichtungsmenge (g/m <sup>2</sup> )	2,1	2,0	2,2	2,2	2,2
Aufzeichnungsdichte:					
Punktaufzeichnungsdichte	5,40	5,35	5,42	5,06	4,69
Ozonbeständigkeit	5,0	6,1	8,8	9,7	5,7
Papiereigenschaft:					
Oberflächenfestigkeit	A	A	A	A	C

Tabelle 3

	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 3	Beispiel 7	Beispiel 8
<b>Beschichtungsmasse</b>					
Ultrafeines Siliciumdioxid A	100	100	100	100	100
Ultrafeines Siliciumdioxid B					
Ultrafeines Siliciumdioxid C					
Ultrafeines Siliciumdioxid D	10	10	10	10	10
Ultrafeines Siliciumdioxid E					
Polyvinylalkohol A					
Kationisches Harz A	5	5	5	5	5
<b>Beschichtungsmenge (g/m<sup>2</sup>)</b>	2,0	2,0	2,0	1,9	2,5
<b>Aufzeichnungsdichte:</b>					
Punktaufzeichnungsdichte	5,35	5,48	5,35	5,24	5,00
Ozonbeständigkeit	4,1	5,7	6,1	7,4	4,5
<b>Papiereigenschaft:</b>					
Oberflächenfestigkeit	A	A	A	A	A

Tabelle 4

	Beispiel 9	Beispiel 3	Beispiel 10	Beispiel 11
Beschichtungsmasse:				
Ultrafeines Siliciumdioxid A	100	100	100	100
Polyvinylalkohol A	10	10	10	10
Kationisches Harz A	3	5	5	3
Beschichtungsmenge (g/m <sup>2</sup> )	1,2	2,0	3,4	6,6
Aufzeichnungsdichte:				
Punktaufzeichnungsdichte	5,22	5,35	5,84	6,50
Ozonbeständigkeit	4,3	6,1	7,2	9,2
Papiereigenschaft:				
Oberflächenfestigkeit	A	A	B	B

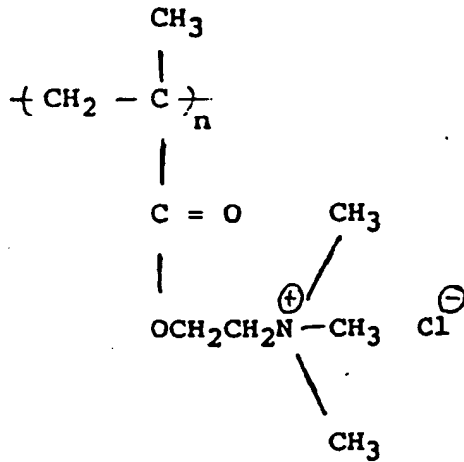
Tabelle 5

	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Beschichtungsmasse:			
Ultrafeines Siliciumdioxid A	100	100	100
Polyvinylalkohol A	10	10	10
Kationisches Harz A	5	5	5
Beschichtungsmenge (g/m <sup>2</sup> )	2,0	2,1	2,2
Aufzeichnungsdichte:			
Punktaufzeichnungsdichte	5,12	5,53	5,35
Ozonbeständigkeit	9,6	8,3	6,3
Papiereigenschaft:			
Oberflächenfestigkeit	A	A	B

Beispiele 15 und 16

Man erhielt auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 Aufzeichnungsblätter der Beispiele 15 und 16, wobei man jedoch jeweils die kationischen Harze B und C anstatt des kationischen Harzes A verwendete.

B: Polymer von  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniumchlorid



(Molekulargewicht: etwa 28 000)

C: Methylglykolchitosan ( $n$  = mehr als 400)

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, können verschiedene kationische Harze mit Erfolg verwendet werden.

Vergleichsbeispiele 7, 8 und 9

100 Teile LBKP mit 350 ml Frejness wurden als Papierstoff für einen Träger verwendet. 25 Teile eines ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxides (mittlere primäre Teilchengröße: 12 nm; BET-spezifische Oberfläche: 200 m<sup>2</sup>/g) als Füllstoff und 2 Teile eines kationischen Harzes (Polydimethyldiallyl-quartäre Ammoniumsalze; mittleres Molekulargewicht: 120 000) wurden dazugegeben. Weiter wurden 0,15 Teile eines verstärkten Kolophonium-Leimungsmittels (Coropal CS, hergestellt von Seiko Kogyo Co.) und 1,0 Teil Aluminiumsulfat dazugegeben. Ein Blatt von 64 g/m<sup>2</sup> Flächengewicht wurde mit Hilfe einer Papiermaschine hergestellt, und das resultierende Blatt wurde superkalandriert, um das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 7 herzustellen. Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 wurde ein Aufzeichnungsblatt des Beispiels 8 hergestellt, wobei jedoch 50 Teile des ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxides anstelle von 25 Teilen verwendet wurden. Eine 6%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad: mehr als 99 %; mittlerer Polymerisationsgrad: 1700) wurde auf das Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 8 mit Hilfe eines Meyerstabes in einer Beschichtungsmenge von etwa 2 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, getrocknet und superkalandriert, um ein Aufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 9 herzustellen.

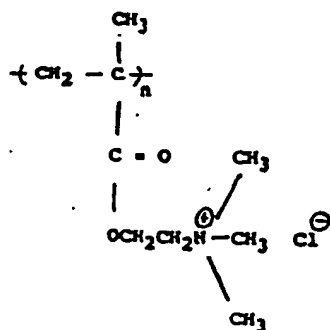
Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, führt die Zugabe eines ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxids zum Träger und die Beschichtung des erhaltenen Trägers mit einem Polyvinylalkohol nicht zu dem erfindungsgemäßen Effekt.

Tabelle 6

		Beispiel 1	Beispiel 15	Beispiel 16
5	Beschichtungsmasse	Ultrafeines Siliciumdioxid A	100	100
		Polyvinylalcohol	10	10
		Kationisches Harz A	10	10
		Kationisches Harz B		
		Kationisches Harz C		
10	Aufzeichnungsdichte	Punktaufzeichnungsdichte	5,42	5,62
		Ozonbeständigkeit	8,8	9,9
15	Papiereigenschaft	Oberflächenfestigkeit	A	A

Harz

A: Polydimethyldiallylammoniumsalz (durchschnittliches Molekulargewicht: etwa 120 000)

B: Polymer von  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniumchlorid

(Molekulargewicht: etwa 28 000)

C: Methylglykolchitosan (n = mehr als 400)

Tabelle 7

		Beispiel 1	Vergleichs-Beispiel 7	Vergleichs-Beispiel 8	Vergleichs-Beispiel 9
	Träger	100	100	100	100
	LBKP	10			
	Kaolin				
	Ultrafeines Siliciumdioxid		25	50	50
	Verstärktes Kolophonium-Leimungsmittel	0,15	0,15	0,15	0,15
	Aluminiumsulfat	1	1	1	1
	Kationisches Harz		10	10	10
	Beschichtungsmasse				
	Ultrafeines Siliciumdioxid A	100			
	Polyvinylalkohol	10			
Aufzeichnungsdichte	Kationisches Harz A	10			100
	Punktaufzeichnungsdichte	5,42	4,70	4,72	4,87
	Ozonbeständigkeit	8,8	12,5	9,5	8,9
Papiereigenschaft	Oberflächenfestigkeit	A	C	C	B

Wie oben erklärt wurde, wird das erfindungsgemäße Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt durch Beschichtung eines Trägers mit einer Beschichtungsmasse, die ein Gemisch aus einem ultrafeinen wasserfreien Siliciumdioxid und einem kationischen Harz enthält, hergestellt. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt weist eine gleichmäßige Bildqualität, eine hohe Aufzeichnungsdichte, eine gute Mehrfarben-Aufzeichnung und eine geringe Verfärbung des Bildes durch oxidierende Gase unter Beibehaltung des Papiercharakters und des guten Griffs auf. Weiter ist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt wegen der geringen erforderlichen Beschichtungsmenge wirtschaftlich vorteilhaft.

10

## Ansprüche

1. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber, das unter der Verwendung einer wäßrigen Tinte, die einen wasserlöslichen Farbstoff enthält, ein Bild ergibt,
- 15 **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Träger mit einer tintenaufnehmenden Schicht, die ein Gemisch aus einem ultrafeinen Siliciumdioxid und einem kationischen Harz enthält, beschichtet oder imprägniert ist.
2. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ultrafeine Siliciumdioxid ein amorphes Siliciumdioxid mit einem hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ohne innere Oberfläche ist und aus Aggregaten kugelförmiger Teilchen mit einer mittleren primären Teilchengröße von 7 - 40  $\mu\text{m}$
- 20 besteht.
3. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das ultrafeine Siliciumdioxid eine BET-Oberfläche im Bereich von 50 - 380  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.
4. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Harz wenigstens ein Harz ist, das ausgewählt ist unter Polyäthylenimin, Polydimethyldiallylammoniumchloriden, Polyalkylenpolyamindicyandiamidammoniumchloriden, Polyalkylenpolyamindicyandiamidammonium-Kondensaten, Polyvinylpyridiniumhalogeniden, Polymeren von (Meth)acrylamidalkyl-quartären-Ammoniumsalzen, Polymeren von (Meth)acryloyloxyalkyl-quartären-Ammoniumsalzen,  $\omega$ -Chlor-poly (oxyäthylen-polymethylen-quartären-Ammoniumsalzen, Polyvinylbenzyltrimethylammoniumsalzen und Methylglykolchitosan.
- 30 5. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Harz wenigstens ein Harz aus der Gruppe ist, bestehend aus Polydimethyldiallylammoniumsalzen, Polymeren von (Meth)acryloyloxyalkyl-quartären Ammoniumsalzen und Methylglykolchitosan.
6. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Harz in einer Menge von 0,2 - 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des ultrafeinen Siliciumdioxides, enthalten ist.
- 35 7. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die tintenaufnehmende Schicht zusätzlich ein Bindemittel enthält.
8. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine geringe Reaktionsfähigkeit mit dem kationischen Harz besitzt.
- 40 9. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlsschreiber nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die tintenaufnehmende Schicht in einer Menge von höchstens 10  $\text{g}/\text{m}^2$  aufgetragen wird.

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 605 934 (JUJO PAPER) * Ansprüche; Beispiele; Seite 7, Absatz 5 *	1-9	D 21 H 17/45 D 21 H 17/74 B 41 M 1/36
X	DE-A-3 132 248 (FUJI PHOTO) * Ansprüche; Beispiele; Seite 32, Absatz 3 *	1-9	
Y	EP-A-0 121 916 (JUJO PAPER) * Ansprüche; Beispiele *	1-9	
P, X E	FR-A-2 620 655 (JUJO PAPER) * Ansprüche; Beispiele; Seite 11, Absatz 2 * & DE-A-3 832 112 & GB-A-2 210 071	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 H B 41 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-05-1990	Prüfer FOUQUIER J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung alleine betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.82 (P0403)